

RESIN COMPOSITION AND MOLDING MATERIAL FOR SEALING AND CASTING OF MEMBERS MADE OF DIFFERENT KIND OF MATERIAL USING THE SAME RESIN COMPOSITION

Patent number: JP3000710
Publication date: 1991-01-07
Inventor: AWAJI TOSHIO; OMI TAKAO; NAGASHIMA TERUHISA
Applicant: NIPPON CATALYTIC CHEM IND
Classification:
- international: **B29C39/02; C08F220/30; C08F220/36; C08F220/38; C08F299/00; C08G59/20; C08G59/40; B29K63/00; B29C39/02; C08F220/00; C08F299/00; C08G59/00;**
(IPC1-7): B29C39/02; B29K63/00; C08F220/30; C08F220/36; C08F220/38; C08F299/00; C08G59/20; C08G59/40
- european:
Application number: JP19890134730 19890530
Priority number(s): JP19890134730 19890530

Report a data error here

Abstract of JP3000710

PURPOSE: To obtain a cured product with a small thermal linear expansion coefficient and excellent moldability, toughness, adhesive properties with metals and polymer materials by compounding a vinyl ester contg. a sulfone group, an unsatd. ester compd. and a polymerizable crosslinking agent.
CONSTITUTION: A resin compsn. is obt'd. by compounding 30-90wt.% vinyl ester contg. a sulfone group of formula I (wherein R<1-2> are each H or CH₃; R<3> is H or a halogen; X is -CH-, -O-, -S- or a divalent bonding group selected from formulas II-V and the majority are formula V; n is 0-5), 5-35wt.% unsatd. ester compd. of formula VI [wherein R<4> is H or formula VII-VIII (wherein R<6-7> are R<1>)] and the majority of R<4> are formula VII; R<5> is H, a halogen, a methoxy, a 1-5C alkyl; m is n] and 5-50wt.% polymerizable crosslinking agent (e.g. styrene). A molding material for sealing and casting of members made of different kind of material is obt'd. by compounding 100 pts.wt. this resin compsn., 30-400 pts.wt. inorg. filler and 0.1-5 pts.wt. radical polymn. initiator.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-710

⑬ Int.Cl.⁵

C 08 F 220/30
220/36

識別記号

MMV
MMQ A
MMW B

庁内整理番号

8620-4J
8620-4J
8620-4J※

⑭ 公開 平成3年(1991)1月7日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全12頁)

⑮ 発明の名称 樹脂組成物および該樹脂組成物を用いてなる異種材料部品封入注型用成形材料

⑯ 特 願 平1-134730

⑰ 出 願 平1(1989)5月30日

⑱ 発 明 者 淡 路 敏 夫 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社樹脂研究所内

⑲ 発 明 者 臣 隆 夫 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社樹脂研究所内

⑳ 発 明 者 永 島 輝 久 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社樹脂研究所内

㉑ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

最終頁に続く

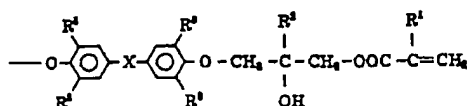
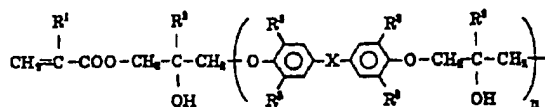
明 細 書

1. 発明の名称

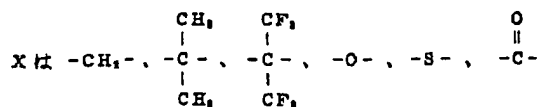
樹脂組成物および該樹脂組成物を用いてなる
異種材料部品封入注型用成形材料

2. 特許請求の範囲

1. 一般式



(但し、式中 R¹、R² は互いに無関係に水素またはメチル基であり、R³ は水素またはハロゲンであり、



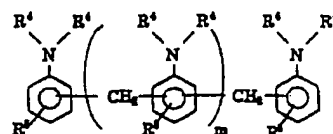
および $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$ からなる群より選択される2個の結

合基で且つXの過半数が $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$ であり、n は0ま

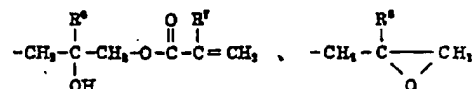
たは1～5の整数である。)

で表わされるスルホン基含有ビニルエステル(A)
30～90重量%、

一般式

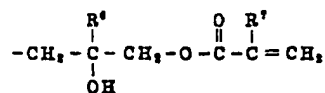


(但し、式中 R⁴ は互いに無関係に



(但し、R⁶、R⁷ は互いに無関係に水素またはメチル基)および水素からなる群から選択され且つR⁴

の過半数が



(但し、 R^4 、 R^5 は互いに無関係に水素またはメチル基)であり、 R^6 は水素、ハロゲン、メトキシ基または炭素数1~5のアルキル基であり、 m は0または1~5の整数である。]

で表わされる不飽和エステル化合物(B)5~35重量%

および重合性架橋剤(C)5~50重量%(但し、 $(A) + (B) + (C) = 100$ 重量%とする)からなる樹脂組成物。

2 スルホン基含有ビニルエステル(A)を表わす

一般式のXがすべて $\begin{array}{c} O \\ || \\ -S- \\ || \\ O \end{array}$ である請求項1記載の

樹脂組成物。

3 スルホン基含有ビニルエステル(A)が

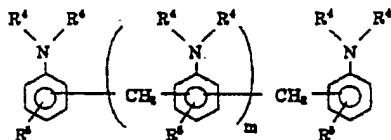
一般式

および $\begin{array}{c} O \\ || \\ -S- \\ || \\ O \end{array}$ からなる群より選択される2個の結

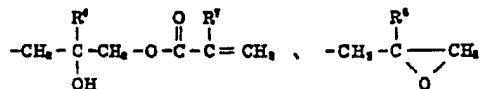
合基で且つXの過半数が $\begin{array}{c} O \\ || \\ -S- \\ || \\ O \end{array}$ であり、 n は0または1~5の整数である。)

で表わされるスルホン基含有ビニルエステル(A)30~90重量%

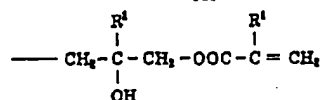
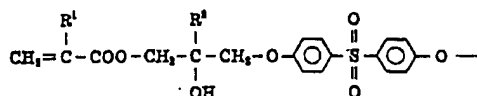
一般式



(但し、式中 R^4 は互いに無関係に

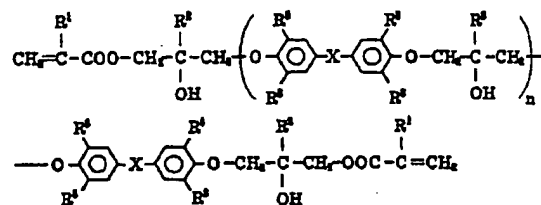


(但し、 R^4 、 R^5 は互いに無関係に水素またはメチル基)および水素からなる群から選択され且つ R^4

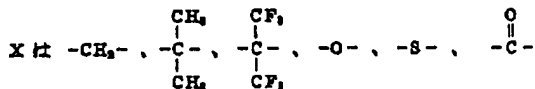


(但し、式中 R^1 、 R^2 は互いに無関係に水素またはメチル基である。)で表わされる請求項1記載の樹脂組成物。

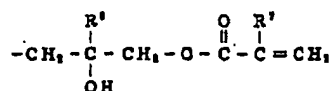
4. 一般式



(但し、式中 R^1 、 R^2 は互いに無関係に水素またはメチル基であり、 R^3 は水素またはハロゲンであり、



の過半数が



(但し、 R^4 、 R^5 は互いに無関係に水素またはメチル基)であり、 R^6 は水素、ハロゲン、メトキシ基または炭素数1~5のアルキル基であり、 m は0または1~5の整数である。]

で表わされる不飽和エステル化合物(B)5~35重量%

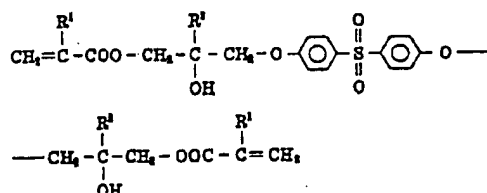
および重合性架橋剤(C)5~50重量%(但し、 $(A) + (B) + (C) = 100$ 重量%とする)からなる樹脂組成物100重量部に対して無機質充填剤30~400重量部およびラジカル重合開始剤0.1~5重量部を配合してなる異種材料部品封入成型用成形材料。

5. スルホン基含有ビニルエステル(A)を表わす

一般式のXがすべて $\begin{array}{c} O \\ || \\ -S- \\ || \\ O \end{array}$ である請求項4記載の

異種材料部品封入注塑用成形材料。

6. スルホン基含有ビニルエステル(A)が一般式



(但し、式中 R^1 , R^2 は互いに無関係に水素またはメチル基である。) 表わされる請求項4記載の異種材料部品封入注塑用成形材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、硬化性や作業性などの成形性にすぐれ、かつ熱膨張係数が小さく靱性にも富み、しかも金属や他の高分子材料との接着性にすぐれた耐熱性硬化物を与える樹脂組成物および該樹脂組成物を用いた異種材料部品封入注塑用成形材料に関するものである。

つた。

一方、金属などの異種材料との接着性がすぐれた樹脂としてエポキシ樹脂が知られている。しかし、エポキシ樹脂は高粘度で注型し難く、また注型が比較的容易なものでは、ガラス転移点が高いなど耐熱性に難点があつたり、熱膨張係数が大きく且つ異種材料との接着性も低下するため、特に高温下で用いられったり、加熱と冷却の繰返しによつてクラックや剥離等の欠陥を生じ易かつた。

また、耐熱性が良好で熱膨張係数が小さいエポキシ樹脂組成物としては、ノボラック型エポキシのような多官能エポキシ樹脂をフェノールノボラックのような多官能架橋剤で硬化させる方法が知られており、高温におけるトランスファー成形により電子部品の封止材料などに広く用いられている。しかし、これら組成物は、常温で固体であつたり著しく高粘度であるため、注型が極めて困難であつたり、硬化にあたつても高温下で長時間放置しなければならないなど成形性に劣り、場合によつては封入部品の劣化を招くという問題点も

(従来の技術)

硬化性や作業性などの成形性にすぐれた樹脂としては、不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂などのラジカル重合性の熱硬化性樹脂が知られており、ガラス繊維や炭素繊維などを補強材とした複合材料のマトリックス樹脂として広く用いられている。

しかしながら、これらの樹脂を用いて金属やセラミックス等の無機材料や他の高分子材料からなる異種材料部品を封入したものは、樹脂の大きい熱膨張係数や靱性に乏しいことにより、あるいは異種材料との界面接着性が低いため、高温下や加熱と冷却の繰返しサイクルでクラックが生じたり、封入した異種材料部品との界面で剥離が生じるといった問題点があつた。

これらの欠陥を防止する方法としては、熱硬化性樹脂の架橋密度を低下させたり、あるいはゴム成分を配分して軟質化する方法が知られているが、硬化物の耐熱性を著しく損なうことになり、封入成形品としての実用性を欠くものしか得られなかつた。

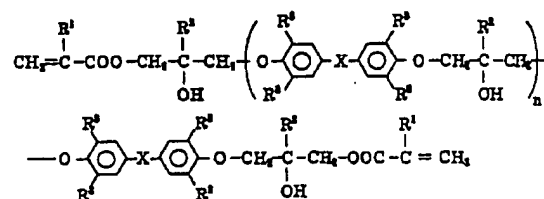
あつた。

(発明が解決しようとする課題)

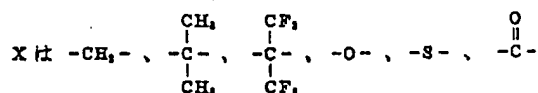
本発明の目的は、前記従来技術の問題点を解決し、作業性や硬化性にすぐれ、しかも耐熱性を有しながら靱性に富み且つ熱膨張係数の小さく金属や他の高分子材料などの異種材料との接着性にもすぐれた硬化物を与える樹脂組成物を提供することにある。さらには、例えば電子部品等の異種材料からなる部品を封入注型する際に好適な高温下や加熱と冷却の繰返しにも部品の保護封止効果にすぐれた成形材料を提供することにある。

(課題を解決するための手段および作用)

本発明は、一般式



(但し、式中 R^1 , R^2 は互いに無関係に水素またはメチル基であり、 R^3 は水素またはハロゲンであり、



および $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-$ からなる群より選択される2個の結

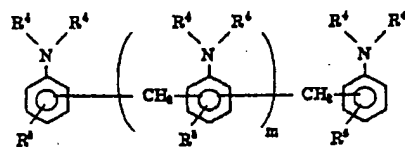
合基で且つXの過半数が $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-$ であり、nは0ま

たは1~5の整数である。)

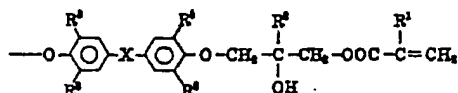
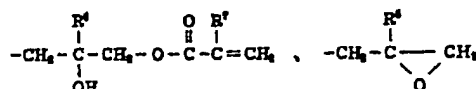
で表わされるスルホン基含有ビニルエステル(A)

30~90重量%、

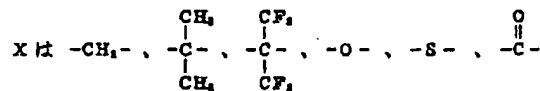
一般式



(但し、式中R⁴は互いに無関係に



(但し、式中R¹、R³は互いに無関係に水素またはメチル基であり、R²は水素またはハロゲンであり、



および $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-$ からなる群より選択される2個の結

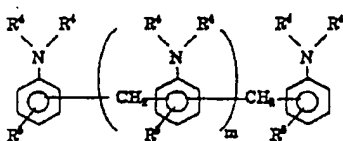
合基で且つXの過半数が $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-$ であり、nは0ま

たは1~5の整数である。)

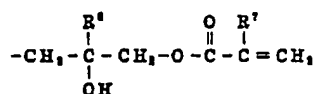
で表わされるスルホン基含有ビニルエステル(A)

30~90重量%、

一般式



(但し、R⁵、R⁷は互いに無関係に水素またはメチル基)および水素からなる群から選択され且つR¹の過半数が

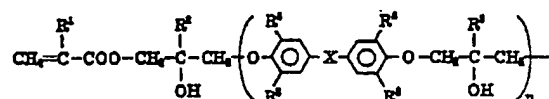


(但し、R⁵、R⁷は互いに無関係に水素またはメチル基)であり、R⁶は水素、ハロゲン、メトキシ基または炭素数1~5のアルキル基であり、mは0または1~5の整数である。)

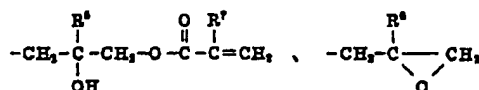
で表わされる不飽和エステル化合物(B)5~35重量%

および重合性架橋剤(C)5~50重量%(但し、(A)+(B)+(C)=100重量%とする)からなる樹脂組成物に関するものである。

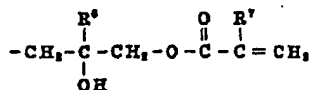
また、本発明は、一般式



(但し、式中R⁶は互いに無関係に



(但し、R⁵、R⁷は互いに無関係に水素またはメチル基)および水素からなる群から選択され且つR¹の過半数が



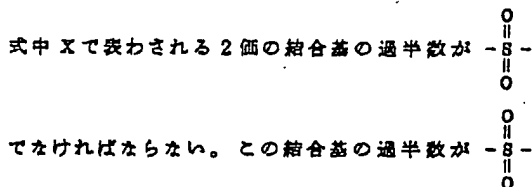
(但し、R⁵、R⁷は互いに無関係に水素またはメチル基)であり、R⁶は水素、ハロゲン、メトキシ基または炭素数1~5のアルキル基であり、mは0または1~5の整数である。)

で表わされる不飽和エステル化合物(B)5~35重量%

および重合性架橋剤(C)5~50重量%(但し、(A)+(B)+(C)=100重量%とする)からなる樹脂組成物100重量部に対して無機質充填剤30~400重量部およびラジカル重合開始剤0.1

～5重量部を配合してなる異種材料部品封入注塑用成形材料に関するものである。

本発明に用いるスルホン基含有ビニルエステル(A)は、前記一般式で表わされるものであるが、

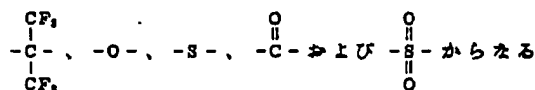


以外のもになると、得られる樹脂組成物の硬化物の熱線膨張係数が大きくなつたり、また金属や無機充填材あるいは他的高分子材料との接着性が低下して好ましくない。得られる樹脂組成物の硬化物のこれらの物性からは、式中のXで表わされる

2個の結合基のすべてが $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ である場合が特に好ましいものである。

また、スルホン基含有ビニルエステル(A)を表わす一般式中のnは0または1～5の整数である

は水素またはハロゲンであり、Xは $-\text{CH}_2-$ 、 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 、



群より選択される2個の結合基で且つXの過半数

が $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ であり、nは0または1～5の整数である。

る。)で表わされるスルホン基含有エポキシ樹脂(a)(以下単にエポキシ樹脂(a)という)にアクリル酸および/またはメタクリル酸を、エポキシ樹脂(a)中のエポキシ基1モルに対し(メタ)アクリル酸0.9～1.3モル、望ましくは1.0～1.2モルの割合で配合し、不活性溶剤中または無溶剤で60～150℃、望ましくは70～130℃に加熱して、好ましくは空気存在下に反応を行う。反応中の重合によるゲル化を防止するため、ヒドロキノン、ベンゾキノン、有機酸類などの公知慣用の重合禁止剤を用いるのが好ましい。

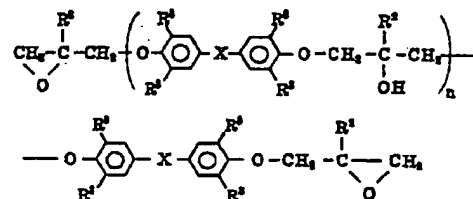
が、nが5よりも大きくなると、得られる樹脂組成物の粘度が高くなり作業性が低下するとともに、硬化物の耐熱性も低下してくるため好ましくない。したがって、スルホン基含有ビニルエステル(A)

を表わす一般式中のXが $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ であり且つn=0

の場合、得られる樹脂組成物の粘度も低く作業性がすぐれており、また硬化物の耐熱性や異種材料との接着性も高くなり、特に好ましい。

本発明に用いるスルホン基含有ビニルエステル(A)は、例えば次のようにして製造される。

第1の製法としては、一般式

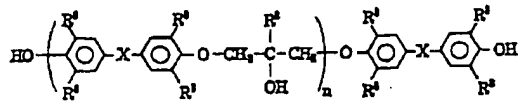


(但し、式中R²は水素またはメチル基であり、R¹

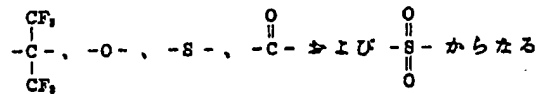
また、反応時間を短縮するために、エステル化触媒を用いるのが好ましく、エステル化触媒としては、例えばN,N-ジメチルアニリン、ピリジン、トリエチルアミンなどの三級アミンおよびその塩酸塩または硫酸塩；テトラメチルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライドなどの四級アンモニウム塩；ジメチルスルホキシド、メチルスルホキシドなどのスルホキシド類；トリメチルスルホニウムクロライド、ジメチルスルホニウムクロライドなどのスルホニウム塩；トリフェニルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィンなどのホスフィン類；塩化リチウム、臭化リチウム、塩化第1錫、塩化亜鉛などの金属ハロゲン化物など公知慣用のものを用いることができる。

不活性溶剤としては、例えばトルエン、キシレンなどを用いることができるが、溶剤は反応後除去する必要があるため、重合性架橋剤(C)を溶剤として用いるのが好ましい。

第2の製法としては、一般式



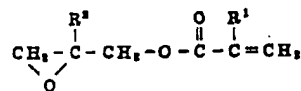
(但し、式中 R^2 は水素またはメチル基であり、 R^1 は水素またはハロゲンであり、 X は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、



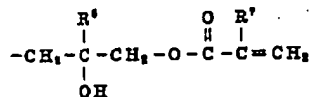
群より選択される2価の結合基で且つ X の過半数

が $-\text{S}(=\text{O})_2-$ であり、 n は0または1~5の整数であ

る。) で表わされるスルホン基含有フェノール化合物(b) (以下単にフェノール化合物(b)という) に一般式



(但し、式中 R^3 、 R^4 は互いに無関係に水素または



(但し、 R^3 、 R^4 は互いに無関係に水素またはメチル基である。) で表わされる末端ビニル含有基でなければならない。このような末端ビニル含有基が R^3 の過半数より少ない場合、得られる樹脂組成物の硬化物の耐熱性が低下したり、得られる樹脂組成物が短時間に相分離するなどして均質な硬化物が得られなくなる。また、不飽和エステル化合物(B)を表わす一般式中の m は0または1~5の整数であるが、 m が5より大きくなると、得られる樹脂組成物の粘度が高くなり作業性が低下して好ましくない。

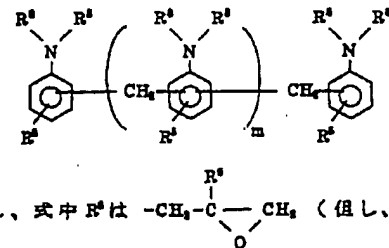
本発明に用いる不飽和エステル化合物(B)は、例えば次のようにして製造される。

第1の製法としては、一般式

メチル基である。) で表わされる1分子中にエポキシ基とラジカル重合性不飽和結合を有する化合物(c)を、フェノール化合物(b)中のフェノール基1モルに対し、化合物(c) 0.9~1.2モル、望ましくは1.0~1.1モルの割合で配合し、不活性溶剤中または無溶剤で60~150℃、望ましくは70~130℃に加熱して、好ましくは空気存在下に反応を行う。反応中のゲル化を防止するため、前記のような公知慣用の重合禁止剤を用いるのが好ましい。

また、反応時間を短縮するために、エーテル化触媒を用いるのが好ましく、エーテル化触媒としては、前記のエステル化触媒と同一のものが用いられる。不活性溶剤としては、前記のようなトルエンやキシレンなどを用いることができるが、後記する重合性架橋剤(C)を用いるのが最も好ましい。

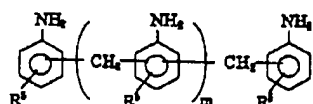
本発明に用いる不飽和エステル化合物(B)は、前記一般式で表わされるものであるが、式中の R^3 の過半数が



(但し、式中 R^5 は $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^7)(\text{O})-\text{CH}_2-$ (但し、 R^7 は水

素またはメチル基) または水素であり、 R^6 は水素、ハロゲン、メトキシ基または炭素数1~5のアルキル基であり、 m は0または1~5の整数である。) で表わされるアミノ基含有エポキシ樹脂(d) (以下単にエポキシ樹脂(d)という) にアクリル酸および/またはメタクリル酸を、エポキシ樹脂(d)中のエポキシ基1モルに対し、~~エポキシ樹脂(d)~~ 0.5~1.2モル、望ましくは0.7~1.1モルの割合で配合し、好ましくは前記のスルホン基含有ビニルエステル(A)の製造に用いるエステル化触媒と同様の触媒の存在下で反応を行う。

第2の製法としては、一般式



(但し、式中 R^3 は水素、ハロゲン、メトキシ基または炭素数1～5のアルキル基であり、 m は0または1～5の整数である。)で表わされる芳香族ポリアミン(a)に前記の1分子中にエポキシ基とラジカル重合性不飽和結合を有する化合物(b)を、芳香族ポリアミン(a)中の窒素原子に直接した水素原子1当量に対し化合物(b)0.5～1.2モル、好ましくは0.7～1.1モルの割合で配合し、好ましくは開環付加触媒の存在下で反応を行う。

開環付加触媒としては、例えば水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類；フェノール、*p*-ブチルカテコールなどのフェノール類；サリチル酸、クエン酸、リンゴ酸などの有機酸類；サリチル酸亜鉛、オクチル酸錫などの有機酸塩類；三フッ化ホウ素-モノエタノールアミン錯体などがある。

トなどの(メタ)アクリル酸エステルモノマー；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート(メタ)アクリル酸エステル、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンのジ(メタ)アクリレートなどの多価アルコールの(メタ)アクリレート；ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレートなどのアリル化合物など一般の不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂用として公知慣用のものを単独あるいは2種以上の混合物として用いることができる。

本発明の樹脂組成物を得るには、スルホン基含有ビニルエステル(A)30～90重量％、不飽和エステル化合物(B)5～35重量％および重合性架橋剤(C)5～50重量％(但し(A)+(B)+(C)=100重量％)の割合で配合しなければなら

い。いずれの方法においても、不活性溶剤中または無溶剤で30～150℃、望ましくは50～130℃に加熱して、好ましくは空気の存在下で反応を行い、反応中の重合によるゲル化を防止するため、前記の公知慣用の重合禁止剤を用いることが好ましい。

不活性溶剤としては、例えばトルエン、キシレンなどを用いることができるが、エチルアルコールや酢酸などの触媒そのものを反応媒体として用いることもできる。さらに溶剤は反応後除去する必要があるため、後記する重合性架橋剤(C)を溶剤として用いるのが有利である。

本発明に用いる重合性架橋剤(C)としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-ブチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼンなどのスチレン誘導体；メチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリシクロデセニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレ

い。スルホン基含有ビニルエステル(A)の配合割合が30重量％よりも少ない場合には、得られる硬化物の熱線膨張係数が大きくなつたり、金属や他の高分子材料との接着性あるいは靱性が低下して好ましくない。また90重量％よりも多くなると、樹脂組成物の粘度が著しく高くなり作業性が低下する。一方、不飽和エステル化合物(B)が5重量％よりも少ないと、樹脂組成物が短時間に相分離を起こしたり、硬化時に相分離を生じて硬化物が不均質なものになり、結果として熱線膨張係数が大きくなる。また35重量％よりも多くなると、得られる硬化物の熱線膨張係数が大きくなつたり靱性の低下がみられる。さらに、重合性架橋剤(C)が5重量％よりも少ないと、樹脂組成物の作業性や硬化性が低下する。また50重量％よりも多くなると、得られる硬化物の熱線膨張係数が大きくなり他の材料との接着性が損なわれる。したがって、スルホン基含有ビニルエステル(A)、不飽和エステル化合物(B)および重合性架橋剤(C)が上記の割合で配合される場合にのみ、本発明の

目的が達成されるのである。

本発明の樹脂組成物の硬化方法としては、光増感剤による光重合、有機過酸化物やアゾ化合物などのラジカル重合開始剤による加熱重合、有機過酸化物などのラジカル重合開始剤と促進剤による常温重合などを用いることができる。

光増感剤としては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾフェノンなどのようなカルボニル化合物；ジフェニルジサルファイド、テトラメチルチウラムジサルファイドなどのような硫黄化合物など多数の公知の化合物があり、1種または2種以上の併用や次に述べる有機過酸化物との併用もできる。

有機過酸化物としては、 ϵ -ブチルパーオキシベンゾエート、 ϵ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、クメンハイドロパーオキ

サイド、ビス-4- ϵ -ブチルシクロヘキシルパーオキシジカーボネートなどがあり、アゾ化合物としては、アゾビスイソブチロニトリルなど公知のものを単独または2種以上の混合で用いることができる。

促進剤としては、コバルト、鉄、マンガンなどのオクテル酸やナフテン酸の塩などの多価金属の塩類；ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、 p -トルイジン、エタノールアミンなどの有機アミン類など公知のものを単独または2種以上の組合せで用いることができる。

また、本発明の樹脂組成物には、必要に応じてガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ウイスキーなどの補強材、粉末状の補強剤、充填剤、増粘剤、アクリルシランなどのシランカップリング剤、ステアリン酸カルシウムやパラフィンなどの離型剤、顔料や着色剤、難燃剤や耐炎剤などを配合することができる。さらに、所望により本発明の目的を阻害しない範囲で、熱可塑性樹脂、エラストマー、不飽和ポリエステル樹脂、ビスフェノール

A型ビニルエステル樹脂、ノボラック型ビニルエステル樹脂などを配合することができる。

本発明のもう1つの目的である異種材料部品封入注型用成形材料を得るために用いる無機質充填剤としては、例えば溶融シリカ、結晶性シリカ、石英ガラス、ガラス繊維、フュームドシリカ、シリカアエロゲル、タルク、アルミナ、水酸化アルミニウム、ニッケル、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、リン酸水素カルシウム、硫酸バリウム、マグネシウム、ケイ酸ジルコニウム、クレー、マイカなどを挙げることができ、これらを単独あるいは2種以上の混合で用いることができる。

無機質充填剤の配合量は、前記樹脂組成物100重量部に対して、30～400重量部の割合である。無機質充填剤の配合量が30重量部より少ないと、硬化物と例えば金属部品やセラミックス部品などのような封入部品との熱膨張係数の差が大きくなり、それらの間の接着性が損なわれ易く好ましくない。また400重量部より多く配合すると、注型用成形材料の粘度が高くなり作業性が低

下するため好ましくない。

本発明の成形材料を得るために用いるラジカル重合開始剤の配合量は、必要とする硬化性に応じて適宜増減することができるが、一般に前記樹脂組成物100重量部に対して0.1～5重量部の範囲である。ラジカル重合開始剤の配合量が前記範囲より少ないと成形材料の硬化性が不十分となり、また前記範囲より多くなると成形材料の貯蔵安定性を損ない易くなる。また、このようなラジカル重合開始剤としては、例えば前記した有機過酸化物やアゾ化合物等の公知の化合物の中から選択でき、前記した促進剤と併用することもできる。

さらに、本発明の成形材料には、前記した樹脂組成物と同様に補強材やシランカップリング剤等の各種添加剤を必要により配合することができる。
(発明の効果)

本発明の樹脂組成物は、低粘度で且つ常温から高温までという幅広い硬化条件が選択できるにもかかわらず硬化時間も短いという従来の不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂のすぐれた

特性を保持しながら、硬化物の耐熱性と靱性にバランスがとれ、しかも熱膨張係数が小さく金属やセラミックスなどの無機材料や他の高分子材料との接着性にすぐれた硬化物を提供し得る。

また、本発明の樹脂組成物は、長期間の保存においても相分離することなく、硬化条件の差によつて影響を受けることなく、上記のような特長を発現できる。

本発明の樹脂組成物は、これらの利点を生かし、接触圧成形法、フィラメントワインディング法、引抜成形法、押出成形法、レジソトランスファー成形法などにより、ガラス繊維強化複合材料、炭素繊維強化複合材料あるいはアラミド繊維強化複合材料などのマトリックス樹脂として、さらにはコーティング剤や接着剤などに用いることができる。

これら本発明の樹脂組成物の特性に基づき、該樹脂組成物を用いた本発明の異種材料部品封入成型用成形材料は、金属やセラミックスなどの無機材料や他の高分子材料からなる各種部品をその硬化

エノールS 188部、アラルダイトGY250(チバガイギー社製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量185)92部、グリシジルメタクリレート149部、スチレン184部、ヒドロキノン0.3部およびトリエテルアミン1.5部を仕込み、空気気流下に攪拌しながら115℃で6時間反応させ、スチレン溶液として酸価0.8のスルホン基含有ビニルエステル(2)とスチレンの混合物(以下、樹脂(A-2)とする。)を得た。

参考例 3

参考例 1 で用いたのと同じ反応容器に、アラル
 ダイト M Y 7 2 0 (チバガイギー社製、N-テト
 ラグリシジルジアミノジフェニルメタン、エポキ
 シ当量 1 2 5) 2 5 0 部、メタクリル酸 1 3 8 部、
 スチレン 1 6 6 部、メチルヒドロキノン 0. 2 2
 部およびトリフェニルホスフィン 1. 1 部を仕込み、
 空気気流下に撪拌しながら 1 1 0 ° で 5 時間反応
 させ、スチレン溶液として酸価 2. 0 の不飽和エス
 テル化合物 (I) とスチレンの混合物 (以下、樹脂 (B
 - 1) とする。) を得た。

物中に保護封止する効果にすぐれ、極めて信頼性の高い封入製品を提供する。

(实施例)

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。また、以下において部および倍とあるのはすべて重量基準である。

参考例 1

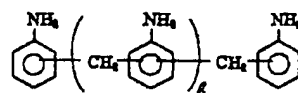
温度計、遠流冷却器、空気吸入管および攪拌器を備えた反応容器に、ビスフェノールB〔ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン〕250部、グリシジルメタクリレート298部、スチレン137部、ヒドロキノン0.4部およびトリエチルアミン2.2部を仕込み、空気気流下に攪拌しながら110℃で8時間反応させ、スチレン溶液として酸価1.5のスルホン基含有ビニルエステル(1)とスチレンの混合物(以下、樹脂(A-1)とする。)を得た。

参考例 2

参考例 1 で用いたのと同じ反応容器に、ビスフ

参考例 4

参考例 1 で用いたのと同じ反応容器に、下記式で表わされるポリメチレンポリアニリン MDA-150 (三井東圧化学工業、アミノ含有量 15.8%) 141 部、



(但し、 δ の平均値 0.8)

グリシジルメタクリレート 355 部、スチレン 213 部、メチルヒドロキノン 0.42 部およびサリチル酸亜鉛 1.0 部を仕込み、空気気流下に攪拌しながら 115℃ で 6 時間加熱し、反応物の核磁気共鳴吸収スペクトルによりグリシジルメタクリレートが完全に反応したことを確認し、不飽和エステル化合物(2)とスチレンの混合物(以下、樹脂(B-2)とする。)を得た。

実施例 1 ~ 7 および比較例 1 ~ 4

参考例 1~4 で得た各樹脂を表 1 に示した配合組成で混合して、樹脂組成物を得た。各々の樹脂

組成物について、以下に記載の方法で貯蔵安定性、硬化物のクラックの有無および硬化物の熱特性（ガラス転移点と熱膨張係数）について評価を行った。結果は表1にまとめて示した。

〈評価方法〉

- ①貯蔵安定性：内径18mm、長さ180mmの試験管に樹脂組成物を深さ100mmになるよう注入し、室温で静置して変化を観察した。
- ②硬化物のクラックの有無：樹脂組成物100部に対し、ジメチルアニリン0.2部およびパークミルH-80（日本油脂㈱製、クメンハイドロパーオキシド）1.0部を混合し、内径18mm、長さ180mmの試験管に深さ100mmになるように注入し、50℃エアオープン中に2時間放置して硬化させた後、150℃で1時間アフターキュアを行い、得られた硬化物のクラックの有無を観察した。
- ③硬化物の熱特性：上記の条件で硬化させた硬化物の熱膨張係数（ α_1 ）を島津製作所製

DT-30/TM-30（熱膨張率測定装置）を用い測定した。また、硬化物のガラス転移点（ T_g ）を熱膨張係数の変曲点から決定した。

	配合組成(部)	貯蔵安定性	硬化物のクラックの有無	硬化物の熱特性	
				T_g (°C)	α_1 (°C ⁻¹)
実施例1	樹脂(A-1) 80 樹脂(B-1) 10 スチレン 10	10日間後も層分離認められず	なし	149	5.2×10^{-4}
2	樹脂(A-1) 60 樹脂(B-1) 30 スチレン 10	“	なし	162	5.3×10^{-4}
3	樹脂(A-1) 70 樹脂(B-1) 20 ジエチレングリコール ヘジメタクリレート 10	“	なし	158	5.3×10^{-4}
4	樹脂(A-1) 80 樹脂(B-2) 10 スチレン 10	“	なし	157	5.1×10^{-4}
5	樹脂(A-2) 90 樹脂(B-1) 10	“	なし	145	5.3×10^{-4}
6	樹脂(A-2) 70 樹脂(B-2) 30	“	なし	155	5.4×10^{-4}
7	樹脂(A-2) 80 樹脂(B-2) 15 トリメチロ- <i>n</i> -ブ ペントリメタクリ レート 5	“	なし	160	5.3×10^{-4}
比較例1	樹脂(A-1) 88 スチレン 12	1時間以内に層分離した	なし	136	6.4×10^{-4}
2	樹脂(A-2) 100	“	なし	127	6.6×10^{-4}
3	樹脂(B-1) 100	10日間後も層分離なし	あり	183	7.2×10^{-4}
4	樹脂(A-1) 35 樹脂(B-1) 60 スチレン 5	“	あり	170	6.9×10^{-4}

実施例 8～11 および 比較例 5～7

実施例 1、2、6、7 および 比較例 1、3、4 で得た樹脂組成物の各々 100 部に対し、溶解シリカ FS-891 (電気化学研製) 130 部、シランカップリング剤 A-174 (日本ユニカー研製 アクリルシラン) 1 部、ジメチルアニリン 0.2 部およびパークミル H-80 (日本油脂研製 クメンハイドロパーオキシサイド) 1.0 部を混合して、封入注型用成形材料を調製し、その硬化物の評価を以下に記載の方法で行った。結果は表 2 にまとめて示した。

〈評価方法〉

- ① 硬化物のクラックの有無：200 cc のビーカーに封入注型用成形材料を 150 cc ずつ注入し、50℃ のエアオープン中で 3 時間硬化させ、その後 150℃ で 1 時間アフターキュアさせたものについてクラックの有無を観察した。
- ② 封入部品との接着性：内径 40 mm φ、外径 43 mm φ、高さ 10 mm のアルミニウム製リング

を 200 cc のビーカーに設置し、封入注型用成形材料を 150 cc ずつ注入し、硬化物のクラック評価方法と同じ条件で硬化させ、硬化物について界面およびバルクのクラックを観察した。

- ③ 硬化物の熱特性：硬化物のクラック評価時に得た硬化物の T_g および α_1 を実施例 1～7 および 比較例 1～4 と同じ方法で測定した。

表 2

	封入注型用成形材料を得るのに用いた樹脂組成物	硬化物のクラックの有無	封入部品との接着性	硬化物の熱特性	
				T_g (°C)	α_1 (cm ⁻¹)
実施例 8	実施例 1 の樹脂組成物	なし	バルクおよび界面ともにクラックなし	150	2.0×10^{-3}
" 9	実施例 2 の樹脂組成物	なし	"	164	2.2×10^{-3}
" 10	実施例 6 の樹脂組成物	なし	"	155	2.3×10^{-3}
" 11	実施例 7 の樹脂組成物	なし	"	163	2.4×10^{-3}
比較例 5	比較例 1 の樹脂組成物	なし	界面にクラックあり	136	3.5×10^{-3}
" 6	比較例 3 の樹脂組成物	あり	バルクおよび界面ともにクラックあり	185	4.2×10^{-3}
" 7	比較例 4 の樹脂組成物	あり	"	169	4.0×10^{-3}

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号
C 08 F 220/38	MMU	8620-4 J
299/00	MRM	7445-4 J
C 08 G 59/20	NHS	8416-4 J
59/40	NKH	8416-4 J
// B 29 C 39/02		6660-4 F
B 29 K 63:00		